

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

1c903 U.S. PTO
09/883406



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 7月 4日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-202897

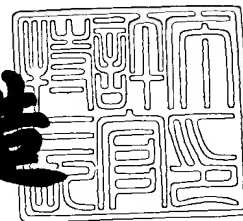
出 願 人
Applicant (s):

東亜合成株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3031084

【書類名】 特許願

【整理番号】 B20704G1

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社
 名古屋総合研究所内

 【氏名】 岡崎 栄一

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社
 名古屋総合研究所内

 【氏名】 松崎 英男

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社
 名古屋総合研究所内

 【氏名】 前田 佳治

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社
 名古屋総合研究所内

 【氏名】 水谷 邦彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000003034

 【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

 【代表者】 福澤 文士郎

 【電話番号】 (03)3597-7224

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 043432

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特 2000-202897

【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性架橋型樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マレイミド基及びエチレン性不飽和基を有する重合体(A)を必須成分とする水性架橋型樹脂組成物。

【請求項 2】 重合体(A)が、マレイミド基、エチレン性不飽和基及び酸性基を有する重合体又はその塩である請求項 1 記載の水性架橋型樹脂組成物。

【請求項 3】 重合体(A)以外のエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物(B)をも含有してなる請求項 1 又は請求項 2 記載の水性架橋型樹脂組成物。

【請求項 4】 活性エネルギー線架橋性を有する請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の組成物からなる水性紫外線架橋型木材用塗料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線等の活性エネルギー線の照射により架橋可能な水性架橋型組成物に関するものであり、本発明の組成物は、塗料、コーティング材及び印刷インキ等の被覆材、不織布等の接合剤、接着剤、充填剤並びにレジスト等の用途に有用で、さらにこれらの中でも被覆材として、特に木材用塗料として有用であり、これらの技術分野において賞用され得るものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、各種産業等で使用する有機系の溶剤及び洗浄剤等が、大気中に放出されることにより地球規模での大気汚染が進み、生物へ影響することが懸念されている。

このため、塗料、インキ及び接着剤等の用途で使用する組成物を、従来使用されている溶剤型組成物から、水性型組成物へとする試みがなされている。

【0 0 0 3】

又、上記用途において、ベース重合体として使用される、活性エネルギー線で硬化可能な不飽和基含有重合体についても、水性化の検討がなされている。

例えば、乳化剤の存在下、水中でカルボキシル基を有する重合体を製造し、得られた重合体にエポキシ基及び不飽和基を有する化合物を付加反応させる方法がある（特開平6-211950号）。

【0004】

一方、塗料の用途において、脱有機溶剤化方法としては、有機溶媒を含まない紫外線硬化型組成物を使用する方法が検討されている。紫外線硬化型塗料組成物としては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等のオリゴエステル（メタ）アクリレートと反応性希釈剤とからなるもの等が知られている。例えば、特開平5-9247号公報には、特定構造のウレタンアクリレート及び不飽和ポリエステルとを含有する紫外線硬化性組成物が開示されている。

又、これ以外の方法としては、前記と同様に、重合体のエマルジョンからなる水性組成物の使用も検討されている（特開昭51-17922号公報、同51-23531号公報、特開平6-211950号公報）。

【0005】

上記不飽和基含有重合体のエマルジョンを、各種用途で使用する場合は、紫外線照射により当該重合体を硬化させるために、ラジカル発生源としての光重合開始剤を配合する必要がある。

しかしながら、当該不飽和基含有重合体と光重合開始剤からなる水性エマルジョンは、硬化膜中に光重合開始剤の分解物が残存してしまうため、硬化膜の臭気や着色という問題を有するものであった。又、当該エマルジョンは、硬化膜の硬度が不十分である場合が多かった。

【0006】

又、従来の無溶媒の紫外線硬化型塗料組成物においては、その硬化膜が基材との密着性に不十分であるという問題を有するものであった。このように密着性が低い原因は、熱乾燥や熱硬化により徐々にひずみを緩和しながら硬化して行く溶剤乾燥型の重合体を含む組成物や熱硬化型重合体を含む組成物と比較して、紫外

線硬化型組成物では硬化時間が短いため、硬化時の体積収縮により生じる応力ひずみを硬化膜中に蓄積し易いことにある。又、このような無溶媒型の組成物は一般に粘度が高いため、組成物の製造時及びこの組成物の塗工時等における作業性が悪いものであった。

又、従来の水系塗料組成物の場合は、その乾燥塗膜が、硬度、耐溶剤性及び耐水性の点で不十分で、且つ表面光沢や基材への密着性も不十分であり、特に耐水性が不足し易いものであった。

【0007】

本発明者らは、前記問題点を解決する、活性エネルギー線による硬化性、特に紫外線による硬化性に優れ、その硬化膜が着色や臭気がない上、硬度、耐溶剤性及び耐水性に優れた水性架橋性重合体組成物として、マレイミド基を有する重合体と多官能(メタ)アクリレートのエマルジョン(特願平11-355157号)及びマレイミド基と酸性基を有する重合体又はその塩が水性媒体中に分散又は溶解した組成物を見出している(特願平11-361876号)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記組成物は、さらに速い硬化速度が要求される場合や、さらに優れた耐アルカリ性及び耐溶剤性等の耐薬品性が要求される場合には、それら性能が不十分な場合があった。

本発明らは、活性エネルギー線の照射により容易に硬化し、特に紫外線の照射においても速やかに硬化し、さらに得られる硬化物が着色や臭気の問題が無く、平滑性及び密着性に優れるうえ、硬化膜の耐薬品性がさらに優れる水性組成物を見出すため鋭意検討を行ったのである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、種々の検討を重ねた結果、マレイミド基及びエチレン性不飽和基を有する重合体の水性組成物、さらに好ましくはマレイミド基、エチレン性不飽和基及び酸性基を有する重合体の水性組成物が、上記課題を解消するものであることを見出し本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書においては、アクリレート及び／又はメタクリレートを（メタ）アクリレートと、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を（メタ）アクリル酸と、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を（メタ）アクリロイル基という。又、酸価の単位はmg KOH/g であるが、以下単位の記載を省略する。

【0010】

【発明の実施の形態】

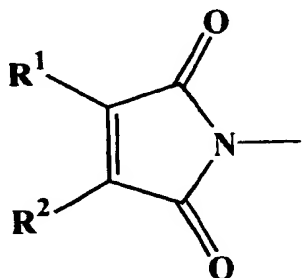
1. 重合体(A)

本発明は、マレイミド基及びエチレン性不飽和基を有する重合体(A)〔以下(A)成分という〕を必須成分とする水性架橋型樹脂組成物である。組成物の形態としては、(A)成分が水性媒体中に溶解又は分散したものが挙げられる。

(A)成分におけるマレイミド基としては、種々のものがあり、下記式(1)で表されるものが好ましい。

【0011】

【化1】



..... (1)

【0012】

〔但し、式(1)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基若しくはアリール基を表すか、又は R^1 及び R^2 は一つとなって5員環若しくは6員環を形成する飽和若しくは不飽和の炭化水素基を表す。〕

【0013】

アリール基としてはフェニル基等を挙げることができる。一つとなって5員環若しくは6員環を形成する不飽和若しくは飽和の炭化水素基としては、基-CH

${}^2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、基 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、基 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 及び基 $-\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-$ 等が挙げられる。

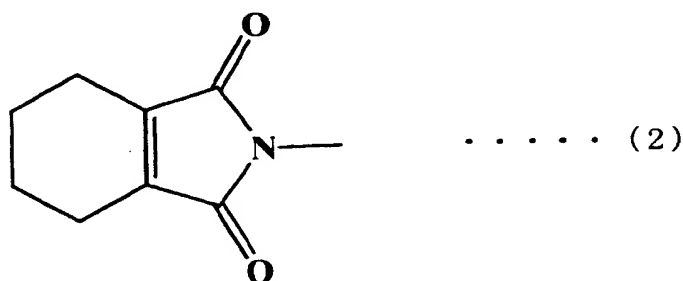
【0014】

R^1 及び R^2 としては、一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基、 R^1 及び R^2 の両方が炭素数4以下のアルキル基、並びにそれぞれが一つとなって炭素環を形成する飽和炭化水素基が、重合体を容易に製造でき、溶解性、保存安定性に優れ、得られる組成物の架橋塗膜の耐水性に優れる点で好ましい。さらに、これらの中でも、それぞれが一つとなって炭素環を形成する飽和炭化水素基がより好ましく、特に好ましくは基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。

マレイミド基の具体例を以下の式(2)～式(7)に示す。これらの中でも、溶解性、保存安定性に優れる点で、式(2)又は式(3)で表されるマレイミド基が好ましい。

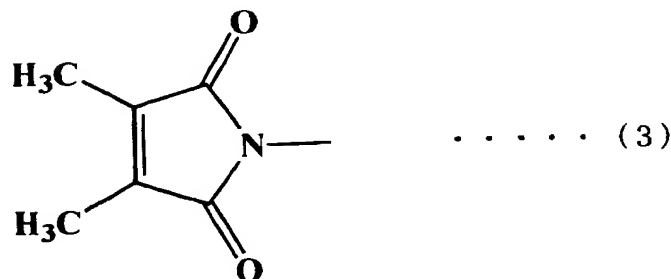
【0015】

【化2】



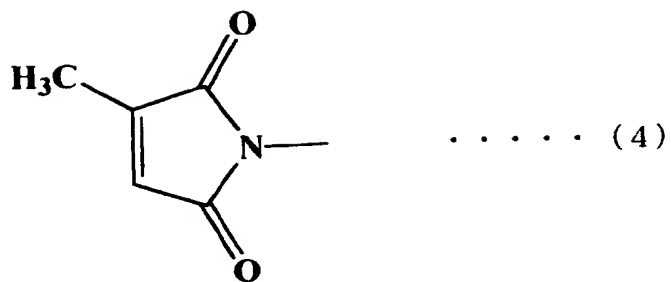
【0016】

【化3】



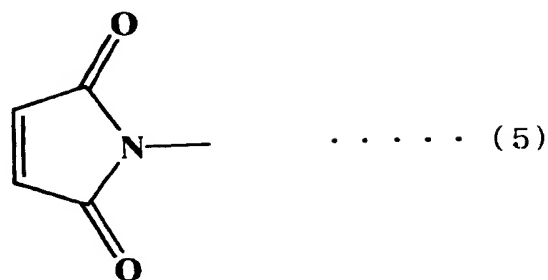
【0017】

【化4】



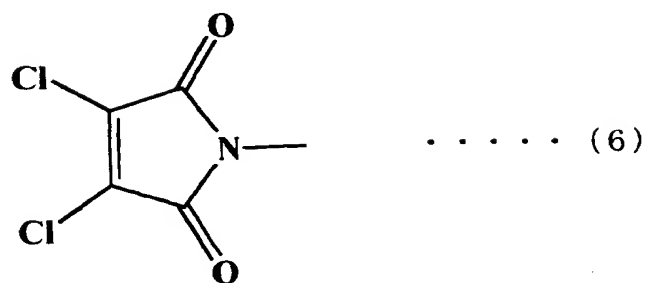
【0018】

【化5】



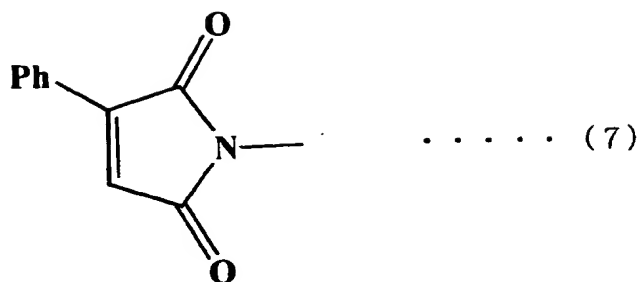
【0019】

【化6】



【0020】

【化7】



【0021】

本発明の(A)成分におけるエチレン性不飽和基としては、種々のものがあり、ビニル基、アリル基及び(メタ)アクリロイル基等が挙げられる。

【0022】

1-1. 重合体

本発明における(A)成分は、種々の方法で得られた重合体が使用でき、以下の①～⑦に示す方法が好ましい。即ち、官能基及びマレイミド基を有するプレポリマーを製造しておき、これに当該官能基と反応し得る官能基を有する化合物を反応させる方法（後記の①～⑤の方法）、及び官能基を有するプレポリマーを製造しておき、これに当該官能基と反応し得る官能基とマレイミド基を有する化合物を反応させる方法（後記の⑥及び⑦の方法）である。

①マレイミド基及び水酸基含有プレポリマーに、エチレン性不飽和基及びイソシアネート基を有する化合物（以下イソシアネート系不飽和化合物という）を付加する方法。

②マレイミド基及び酸性基含有プレポリマーに、エチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物（以下エポキシ系不飽和化合物という）を付加する方法。

③マレイミド基及びエポキシ基含有プレポリマーに、エチレン性不飽和基及び酸性基を有する化合物（以下酸性系不飽和化合物という）を付加する方法。

④マレイミド基及びイソシアネート基含有プレポリマーに、エチレン性不飽和基及び水酸基を有する化合物（以下水酸系不飽和化合物という）を付加する方法。

⑤マレイミド基及び酸無水物基含有プレポリマーに、水酸系不飽和化合物を付加する方法。

⑥酸無水物基含有プレポリマーに、マレイミド基及び水酸基を有する化合物及び水酸系不飽和化合物を付加する方法。

⑦エポキシ基含有プレポリマーに、マレイミド基及び酸性基を有する化合物及び酸性系不飽和化合物を付加する方法。

【0023】

1-1-1. プレポリマーの製造方法

前記の①～⑤の方法におけるマレイミド基を有するプレポリマーを製造する方法としては、エチレン性不飽和基及びマレイミド基を有する化合物（以下マレイミド系不飽和化合物という）と、それぞれ水酸系不飽和化合物（前記①の方法）、酸性系不飽和化合物（前記②の方法）、エポキシ系不飽和化合物（前記③の方法）、イソシアネート系不飽和化合物（前記④の方法）及び⑤エチレン性不飽和基及び酸無水物基を有する化合物（以下酸無水物系化合物という）（前記⑤の方法）を共重合することによりプレポリマーを得ることができる。

【0024】

マレイミド系不飽和化合物としては、マレイミド基を有する（メタ）アクリレートが好ましく、以下の文献及び特許に記載されている方法により、製造することができる。

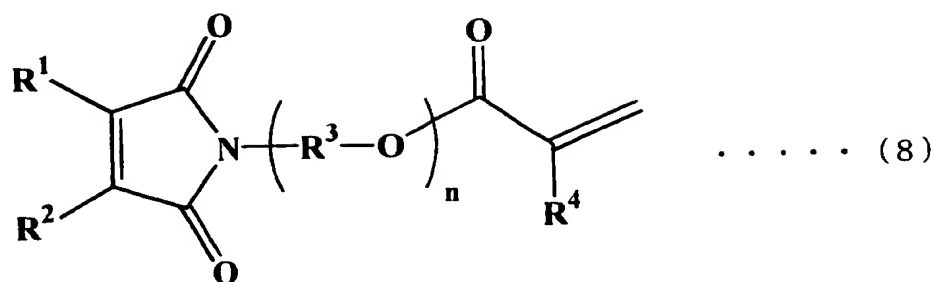
- ・加藤清ら、有機合成化学協会誌 30 (10), 897, (1972)
- ・Javier de Abajo ら、Polymer, vol 33 (5), (1992)
- ・特開昭 56-53119 号、特開平 1-242569 号

【0025】

マレイミド基を有する（メタ）アクリレートの好ましい例を以下の式(8)に示す。

【0026】

【化 8】



【0027】

〔但し、式(8)において、 R^1 、 R^2 は前記と同様の意味を示す。又、 R^3 は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキレン基を表し、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 n は1から6の整数を表す。〕

【0028】

水酸系不飽和化合物としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、並びにヒドロキシブチルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル等が挙げられる。

【0029】

酸性系不飽和化合物としては、カルボキシル基を有する不飽和化合物、スルホン基を有する不飽和化合物及びリン酸基を有する不飽和化合物等を挙げることができる。

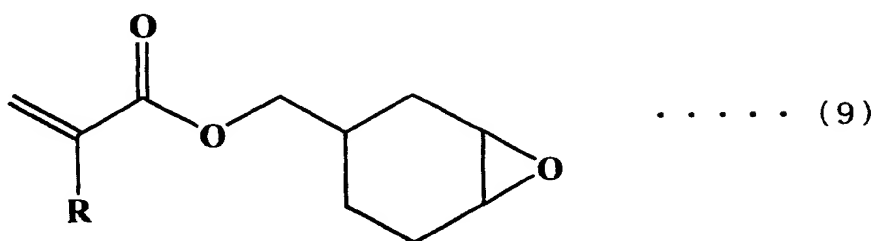
カルボキシル基を有する不飽和化合物としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸のマイケル付加反応生成物である2量体以上のオリゴマー、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びコハク酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のカルボキシル基含有（メタ）アクリレート等が挙げられる。スルホン基を有する不飽和化合物としては、（メタ）アクリルアミドジメチルプロパンスルホン酸及びスチレンスルホン酸等を挙げることができる。

【0030】

エポキシ系不飽和化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレート及び下記式(9)で表されるシクロヘキセンオキサイド基含有（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0031】

【化9】

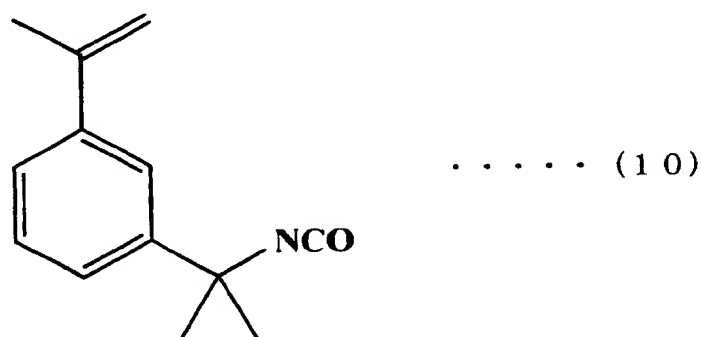


【0032】

イソシアネート系不飽和化合物としては、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート及び下記式(10)で表されるジメチル-*m*-イソプロペニルベンジルイソシアネート等が挙げられる。

【0033】

【化10】



【0034】

酸無水物系不飽和化合物としては、無水マレイン酸及びイタコン酸等を挙げることができる。

【0035】

又、前記⑥の方法においては、酸無水物系不飽和化合物及び必要に応じてその

他単量体を重合することにより、又前記⑦の方法においては、エポキシ系不飽和化合物及び必要に応じてその他単量体を重合することによりプレポリマーを得ることができる。

【0036】

プレポリマーには、必要に応じてその他の単量体を共重合させることができる。

例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル及び(メタ)アクリレート等が挙げられる。

(メタ)アクリレートの具体的としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の脂環式アルキル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の置換アリール(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート及び2-エトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシ(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、並びにアルコキシシリル基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。

又、これら単量体以外にも、マクロモノマー型単量体を使用することができる。これにより(A)成分は、グラフト共重合体又はブロック共重合体となる。マクロモノマー型単量体としては、ポリシロキサンを有するもの、フッ素系ポリマー鎖を有するもの等を挙げることができる。

【0037】

本発明において、特に耐薬品性が要求される用途においては、前記脂環式アルキル(メタ)アクリレートを使用することが好ましい。この場合の好ましい共重合割合は、全単量体に対して0~80重量%である。

【0038】

プレポリマーの製造方法としては、前記単量体を溶液重合法、乳化重合法及び高温連続重合法等の常法に従い重合して製造することができる。尚、水による分解を受けてしまうイソシアネート系不飽和化合物及び酸無水物系不飽和化合物を

使用しない、前記②、③及び⑦のプレポリマーは、溶液重合法、乳化重合法及び高温連続重合法のいずれの方法でも製造することができ、イソシアネート系不飽和化合物及び酸無水物系不飽和化合物を使用する、前記①、④、⑤及び⑥のプレポリマーは、溶液重合法及び高温連続重合法で製造することが好ましい。

溶液重合法で合成する場合は、使用する原料単量体を有機溶剤に溶解し、熱重合開始剤を添加し、加熱攪拌することにより得られる。

溶液重合法でラジカル重合により合成する場合は、使用する原料単量体を有機溶剤に溶解し、熱ラジカル重合開始剤を添加し、加熱攪拌することにより得られる。又、必要に応じて、重合体の分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することができる。使用される熱重合開始剤の例としては、熱によりラジカル種を発生する過氧化物、アゾ化合物、レドックス開始剤等が挙げられる。

過氧化物の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロペルオキシド、 t -ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド等が挙げられる。アゾ化合物の例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。レドックス開始剤の例としては、過酸化水素-鉄(II)塩、ペルオキシ二硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム、クメンヒドロペルオキシド-鉄(II)塩等が挙げられる。

使用される有機溶剤は、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、メタノール、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

連鎖移動剤としては、ドデシルメルカプタン、キサントゲン酸ジスルフィド、ジアゾチオエーテル、2-プロパノール等が挙げられる。

【0039】

又、プレポリマーは、必要に応じて高温連続重合により製造することもできる。

高温連続重合法によれば、低分子量で粘度の低いプレポリマーを得ることができ、さらに当該重合方法は、熱重合開始剤を用いる必要がないか、又は熱重合開始剤を用いる場合でも少量の使用で目的の分子量のプレポリマーが得られるため、共重合体は熱や光によりラジカル種を発生するような不純物をほとんど含有しない純度の高いものとなり安定した物性が得られるため好ましい。

高温連続重合法としては、特開昭57-502171号、同59-6207号、同60-215007号等に開示された公知の方法に従えば良い。例えば、加圧可能な反応器を溶媒で満たし、加圧下で所定温度に設定した後、単量体及び必要に応じて重合溶媒とからなる単量体混合物を一定の供給速度で反応器へ供給し、単量体混合物の供給量に見合う量の反応液を抜き出す方法が挙げられる。

又、単量体混合物には、必要に応じて熱重合開始剤を配合することもできる。反応温度は150～350℃が好ましい。圧力は、反応温度と使用する単量体混合物及び溶媒の沸点に依存するもので、反応に影響を及ぼさないが、前記反応温度を維持できる圧力であればよい。単量体混合物の滞留時間は、2～60分であることが好ましい。

【0040】

乳化重合の方法としては、常法に従えば良く、単量体を水性媒体中に乳化剤を使用して分散させ、重合開始剤の存在下に加熱攪拌する方法、単量体を水性媒体中に乳化剤を使用して水性乳濁液とし、これを水性媒体中に添加しつつ、重合開始剤の存在下に加熱攪拌する方法等が挙げられる。

乳化重合におけるプレポリマーの製造においては、後記する好ましい分子量に調整するために、重合開始剤量を多くしたり、連鎖移動剤を使用することができる。重合開始剤としては、後記の重合で挙げられるものが例示され、連鎖移動剤は、前記と同様のものが挙げられる。

【0041】

乳化剤としては、種々のものを使用できる。

例えば、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム及びアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等の陰イオン性乳化剤、並びにポリオキシエチレン高級アルコールエーテル及びポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン性乳化剤、ポリカルボン酸系及びポリスルホン酸系等の陰イオン性高分子乳化剤、ポリビニルアルコール等の非イオン性高分子乳化剤、並びにアクリロイル基、アリル基及びプロペニル基等のラジカル重合性基を有する反応性乳化剤等を使用することができる。

耐水性が要求される用途においては、乳化剤による耐水性低下を防止するために、反応性乳化剤を使用する方法や、乳化剤を使用せず重合開始剤切片により粒子を乳化させ重合を行う無乳化剤重合法が好ましい。

【0042】

1-1-2. 重合体の製造方法

前記①～⑤の方法においては、各種官能基を有するマレイミド基含有プレポリマーに、それぞれイソシアネート系不飽和化合物〔前記①の方法〕、エポキシ系不飽和化合物〔前記②の方法〕、酸性系不飽和化合物〔前記③の方法〕及び水酸系不飽和化合物〔前記④、⑤の方法〕を付加することにより重合体を得ることができる。

又、前記⑥の方法においては、酸無水物基含有プレポリマーに、マレイミド基及び水酸基を有する化合物及び水酸系不飽和化合物を付加し、前記⑦の方法においてはエポキシ基含有プレポリマーに、マレイミド基及びカルボキシル基を有する化合物及びカルボキシル系不飽和化合物を付加することにより重合体を得ることができる。

【0043】

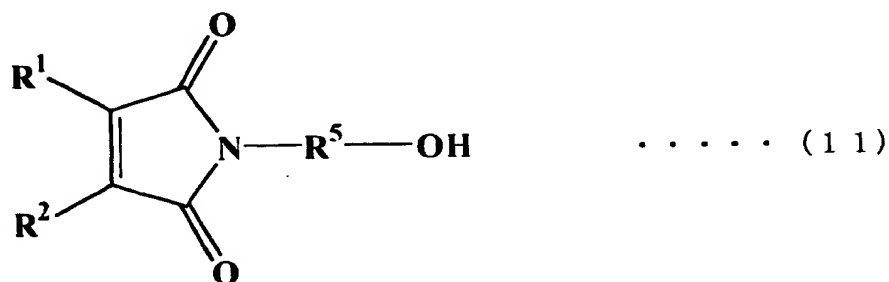
イソシアネート系不飽和化合物、エポキシ系不飽和化合物、カルボキシル系不飽和化合物及び水酸系不飽和化合物を有する化合物としては、前記と同様のものが挙げられる。

【0044】

⑥の方法におけるマレイミド基及び水酸基を有する化合物としては、下記式(1)で表される化合物等が挙げられる。

【0045】

【化 1 1】



【0046】

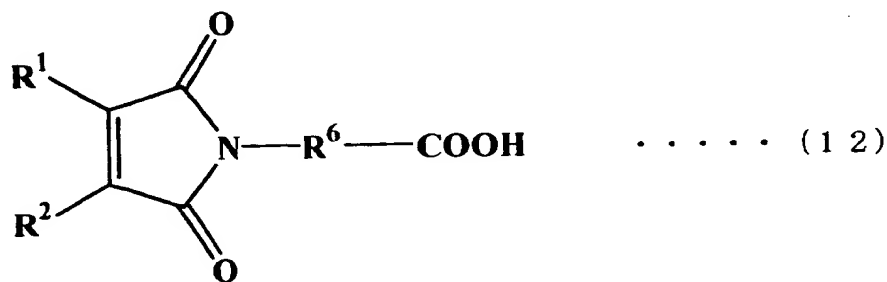
〔但し、式(11)において、 R^1 、 R^2 は前記と同様の意味を示す。又、 R^5 は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキレン基を表す。〕

【0047】

⑦の方法で用いるマレイミド基及び酸性基を有する化合物としては、下記式(12)で表される化合物等が挙げられる。

【0048】

【化 1 2】



【0049】

〔但し、式(12)において、 R^1 、 R^2 は前記と同様の意味を示す。又、 R^5 は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキレン基を表す。〕

【0050】

いずれの場合においても、有機溶媒中、水媒体中又は無溶剤で、プレポリマーに各化合物を付加することにより製造することができる。各付加反応の条件としては、各反応に応じて反応温度、反応時間及び触媒を選択すれば良い。

【0051】

付加反応の後に得られる反応液が、(A)成分の水性分散体である場合は、そのまま本発明の組成物とすることができる。

又、付加反応の後に得られる反応液が、(A)成分の有機溶剤溶液である場合は、有機溶剤を蒸留等により除去した後、(A)成分を水性媒体中で乳化剤を用いて分散させることができる。乳化剤としては、前記と同様のものを挙げることができる。

【0052】

(A)成分におけるマレイミド基の割合としては、 $0.04 \sim 4 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 3 \text{ mmol/g}$ である。この割合が 0.04 mmol/g に満たない場合は、耐薬品性が不足したり、硬化又は架橋（以下単に硬化という）が不十分になり硬度不足になってしまうことがあり、他方 4 mmol/g を超えると厚膜硬化した場合、硬化膜が表面だけで進行し、密着性が不良となってしまうことがある。

(A)成分におけるエチレン性不飽和基の割合としては、 $0.1 \sim 4 \text{ mmol/g}$ であることが好ましい。この割合が 0.1 mmol/g に満たない場合は、耐薬品性が不足したり硬化が不十分になり硬度不足になってしまう、他方 4 mmol/g を超えると、密着性が不良となってしまうことがある。

【0053】

(A)成分の数平均分子量は、1000以上が好ましく、より好ましくは1000～100万であり、特に好ましくは1万～50万である。この値が1000に満たないものは、耐候性が不足したり、密着性が不十分になることがある。分子量が高すぎると、具体的には100万を超えると、粘度が高くなるため、作業性が低下したり、塗膜も物性が低下する場合がある。

尚、本発明において、数平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ（以下GPCと略する）により測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

【0054】

組成物中の(A)成分の割合としては、10～70重量%が好ましく、より好ましくは20～60重量%である。この割合が10重量%に満たないと、基材へ塗

布した後の乾燥工程において、乾燥のためのエネルギーや時間を要する場合があります、他方70重量%を超えると、組成物が製造し難くなったり、又組成物が高粘度となってしまう、塗工し難くなる場合があります。

【0055】

1-2.酸性重合体

本発明においては、(A)成分が、マレイミド基、エチレン性不飽和基及び酸性基を有する重合体（以下酸性重合体という）又はその塩〔以下酸性重合体（塩）という〕であることが、耐水性により優れるため好ましい。

酸性基としては、カルボキシル基、スルホン基及びリン酸基等が挙げられ、カルボキシル基が好ましい。

本発明における酸性重合体としては、種々の方法で得られた酸性重合体が使用でき、以下の(1)～(6)に示す方法で得られたものが好ましい。

(1)マレイミド基及び酸性基を有するプレポリマーに、エポキシ系不飽和化合物を付加する方法。

(2)マレイミド基及びエポキシ基を有するプレポリマーに、酸性系不飽和化合物を付加させ、この反応で生成する水酸基に酸無水物を付加する方法。

(3)マレイミド基、水酸基及び酸性基を有するプレポリマーに、イソシアネート系不飽和化合物を付加する方法。

(4)マレイミド基、イソシアネート基及び酸性基を有するプレポリマーに、水酸系不飽和化合物を付加する方法。

(5)マレイミド基及び酸無水物基を有するプレポリマーに、水酸系不飽和化合物を付加する方法。

(6)酸無水物基を有するプレポリマーに、マレイミド基及び水酸基を有する化合物並びに水酸系不飽和化合物を付加する方法。

【0056】

1-2-1.プレポリマーの製造方法

前記の(1)～(5)の方法におけるマレイミド基を有するプレポリマーを製造する方法としては、マレイミド系不飽和化合物と、それぞれ酸性系不飽和化合物〔前記(1)の方法〕、エポキシ系不飽和化合物〔前記(2)の方法〕、水酸系不飽和化合物

物及び酸性系不飽和化合物〔前記(3)の方法〕、イソシアネート系不飽和化合物及び酸性系不飽和化合物〔前記(4)の方法〕、並びに酸無水物系不飽和化合物〔前記(5)の方法〕を共重合することによりプレポリマーを得ることができる。これら不飽和化合物としては、前記と同様のものが挙げられる。

【0057】

プレポリマーには、必要に応じてその他の単量体を共重合させることができる。その他の単量体としては、前記と同様のものを挙げることができる。

【0058】

プレポリマーの製造方法としては、原料単量体を溶液重合法、乳化重合法及び高温連続重合法等の常法に従い重合して製造することができる。尚、プレポリマーの製造において、水による分解を受けてしまうイソシアネート系不飽和化合物及び酸無水物系不飽和化合物を使用しない、前記(1)及び(2)製造方法においては、溶液重合法、乳化重合法及び高温連続重合法のいずれも採用することができ、イソシアネート系不飽和化合物を使用する前記(3)～(6)の製造方法においては、溶液重合法及び高温連続重合法を採用することが好ましい。

但し、乳化重合においては、酸性系不飽和化合物として水溶性が大きいものを使用した場合、重合が不安定になったり、酸性系不飽和化合物がポリマー粒子内に取り込まれず主に水相で重合することがある。従って、乳化重合法を採用する場合は、使用する酸性系不飽和化合物としては、メタクリル酸程度の親油性を有するものが好ましい。

【0059】

溶液重合法、高温連続重合法及び乳化重合法としては、前記と同様の方法を挙げることができる。

【0060】

本発明においては、重合安定性をより向上させるために、耐水性、耐薬品性等の物性を損わない範囲内で、組成物に、さらにその他の乳化剤を併用することができる。その他の乳化剤としては、前記したものと同様のものを挙げることができる。

【0061】

1-2-2.酸性重合体の製造方法

前記(1)～(5)の方法においては、各種官能基を有するマレイミド基含有プレポリマーに、それぞれエポキシ系不飽和化合物〔前記(1)の方法〕、酸性系不飽和化合物及び酸無水物〔前記(2)の方法〕、イソシアネート系不飽和化合物〔前記(3)の方法〕、水酸系不飽和化合物〔前記(4)、(5)の方法〕を付加することにより酸性重合体を得ることができる。

又、前記(6)の方法においては、酸無水物基含有プレポリマーに、マレイミド基及び水酸基を有する化合物を付加することにより酸性重合体を得ることができる。

これら不飽和化合物としては、前記と同様のものが挙げられる。

【0062】

プレポリマーの製造又は不飽和化合物の付加反応において、水による分解を受けてしまうイソシアネート系不飽和化合物及び酸無水物系不飽和化合物を使用することのない、前記(1)及び(2)製造方法においては、有機溶媒中、水媒体中又は無溶剤で、プレポリマーに各不飽和化合物を付加することにより酸性重合体を製造することができる。又、イソシアネート系不飽和化合物及び酸無水物系不飽和化合物を使用する前記(3)～(6)の製造方法においては、有機溶媒中又は無溶剤で、プレポリマーに各不飽和化合物を付加することが好ましい。

各付加反応の条件としては、各反応に応じて反応温度、反応時間及び触媒を選択すれば良い。

【0063】

酸性重合体の重量平均分子量は、1,000～500,000が好ましく、より好ましくは2,000～100,000である。この値が1000より小さい場合は、硬化膜の強度や耐水性が不十分になってしまうことがあり、他方、この値が500,000を超える場合は、粘度が高くなりすぎ、作業性が低下したり、塗工性が低下することがある。

【0064】

酸性重合体の酸価は20～400であることが好ましく、より好ましくは40～200である。酸価が20に満たない場合は、分散安定性が低下することがあ

り、酸価が400を超えると硬化膜の耐水性や耐アルカリ性が低下してしまうことがある。共重合体を構成する単量体として、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート及びスチレン等の疎水性の強い単量体を使用する場合は、酸価が100～400であることが好ましい。

【0065】

本発明の組成物においては、酸性重合体における酸性基の一部又は全部をアルカリ性化合物により中和し、酸性重合体の塩として、水性媒体中に溶解又は分散させて、水性組成物として使用することが好ましい。これより得られる水性組成物が安定性に優れるものとなる。

酸性重合体の塩とする方法としては、プレポリマーの段階でも、酸性重合体とした後でも良いが、プレポリマーの段階において、後記するアンモニア又は有機アミンを使用して酸性重合体の塩とすることが、特にエポキシ系不飽和化合物の付加反応における付加触媒ともなるため好ましい。

溶液重合により得られたプレポリマー、又は有機溶剤中で不飽和化合物を付加して得られた酸性重合体を塩とする方法としては、常法に従えば良い。例えば、水性媒体中へ攪拌下にプレポリマー又は酸性重合体を添加する方法、プレポリマー又は酸性重合体をアルカリ性化合物により中和してプレポリマー又は酸性重合体の塩とした後、これを水性媒体中へ攪拌下に添加する方法等が挙げられる。

【0066】

乳化重合法により得られたプレポリマー、又はプレポリマーの水性分散液中で不飽和化合物を付加して得られた酸性重合体を塩とする方法としては、重合反応又は付加反応終了後に直接アルカリ性化合物を添加して、プレポリマー又は酸性重合体の塩とすることができる。

【0067】

アルカリ性化合物としては、アンモニア、有機アミン、並びに水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等の無機塩基等を挙げることができる。これらの中でも、乾燥時に硬化膜中から蒸発飛散し、最終的に得られる硬化膜が耐水性に優れるため、アンモニア又は低分子量の有機アミンが好ましい。

低分子量有機アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン及びトリ

ブチルアミン等のトリアルキルアミン、並びにN, N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン及びトリエタノールアミン等のヒドロキシアルキルアミン等が挙げられる。

【0068】

組成物に、後記する(メタ)アクリロイル基を有する化合物を配合する場合は、上記アミンの中でも(メタ)アクリロイル基に付加することが無い3級アミンを使用することが好ましい。さらに、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和基を有するアミンが、架橋反応時に反応し、架橋構造に取り込まれるため塗膜中に塩として残留しても耐水性等の物性を低下することがないため好ましい。

【0069】

酸性重合体の中和割合としては、重合体中の酸性基の全量に対して、10~100モル%が中和されていることが好ましく、より好ましくは30~100モル%である。この割合が10モル%に満たない場合は、共重合体が水系媒体中に溶解又は分散し難くなる場合がある。アルカリ性化合物の添加割合としては、同様に重合体中の酸性基の全量に対して、10~100モル%が好ましく、より好ましくは30~100モル%である。この割合が10モル%に満たない場合は、前記と同様に、重合体が水性媒体中に溶解又は分散し難くなる場合があり、他方100モル%を越える場合は、特にアルカリ性化合物としてアンモニア又はアミンを使用した場合、得られる水系組成物に臭気が残る場合がある。

【0070】

2. エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(B)

本発明の組成物には、その乾燥被膜の強度、耐水性、耐薬品性を改善する目的で、2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物〔以下(B)成分という〕を配合することが好ましい。当該化合物としては、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましく、その例としては、モノマー及びオリゴマーが挙げられる。

【0071】

モノマーの例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート；ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート及びトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の低分子量ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート又はそのアルキレンオキシド変成体；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ又はトリ(メタ)アクリレート又はペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレート等のポリオールポリ(メタ)アクリレート又はそのアルキレンオキサイド変成体；並びにイソシアヌール酸アルキレンオキシド変成体のジ及びトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0072】

オリゴマーの例としては、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート及びポリエーテル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0073】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリオールと有機ポリイソシアネート反応物に対して、さらにヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートを反応させた反応物等が挙げられる。ここで、ポリオールとしては、低分子量ポリオール、ポリエチレングリコール及びポリエステルポリオール等があり、低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール及び3-メチル-1,5-ペンタンジオール等が挙げられ、ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等が挙げられ、ポリエステルポリオールとしては、これら低分子量ポリオール又は/及びポリエーテルポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分との反応物が挙げられる。有機ポリイソシアネートとしては、トリレンジ

イソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0074】

ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸との脱水縮合物が挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール及びトリメチロールプロパン等の低分子量ポリオール、並びにこれらのアルキレンオキシド付加物等のポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分とからの反応物等が挙げられる。

【0075】

エポキシアクリレートは、エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸を付加反応させたもので、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ(メタ)アクリレート、フェノール又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ(メタ)アクリレート及びポリエーテルのジグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0076】

ポリエーテル(メタ)アクリレートとしては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート又はそのアルキレンオキシド変成体等が挙げられる。

【0077】

(B)成分の配合割合は、組成物中の(A)成分に対して、0~120重量%が好ま

しい。120重量%を超えると組成物の安定性が低下することがある。

【0078】

3. その他の成分

又本発明の組成物には、硬化膜の密着性及び柔軟性を調整する目的で、必要に応じて、エチレン性不飽和基を1個有する化合物を配合することもできる。

エチレン性不飽和基を1個有する化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；フェノキシエチル（メタ）アクリレート等のフェノールのアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート、又はそのハロゲン核置換体；エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート及びトリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のグリコールのモノ（メタ）アクリレート；並びにN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニル化合物等が挙げられる。

【0079】

2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物又は／及びエチレン性不飽和基を1個有する化合物は、得られた重合体を含む水性分散液中に、攪拌下に添加することにより、分散安定化される。

【0080】

本発明において、2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物又は／及びエチレン性不飽和基を1個有する化合物を使用する場合、特に液状のものを選択した場合において、これらの化合物は成膜助剤として作用する。即ち活性エネルギー線の照射により重合するまでは、低分子量化合物であって、重合体粒子内に入り込み膨潤させて粒子間の間の融着を促進させる。さらに、活性エネルギー線の照射により、重合体となり被膜成分の一部を形成するため、通常の成膜助剤のように残留が問題となることはない。従って特に低い成膜温度が要求される用途では有利となる。

【0081】

本発明の組成物は、好ましくは活性エネルギー線の照射により架橋させるもの

であり、前記した通り使用する共重合体がマレイミド基を有するため、活性エネルギー線により容易に架橋し、さらに紫外線により架橋させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた架橋を有するものである。

【0082】

本発明の組成物は、活性エネルギー線照射により硬化するもので、紫外線による硬化においても、光重合開始剤の配合なしに問題なく硬化するものであるが、さらなる硬化性の向上を目的として、耐候性を損なわない範囲で光重合開始剤を配合することができる。

【0083】

光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン等のアセトフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン及び2-アミルアントラキノン等のアントラキノン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン及び2, 4-ジイソピルチオキサントン等のチオキサントン、アセトフェノンジメチルケタール及びベンジルジメチルケタール等のケタール、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン、並びにキサントン等がある。

これら光重合開始剤は、単独で使用することも、安息香酸系、アミン系等の光重合開始促進剤と組み合わせて使用することもできる。

これら光重合開始剤の好ましい配合割合は、組成物100重量部に対して5重量部以下で、より好ましくは2重量部以下である。

【0084】

活性エネルギー線を照射する前には、塗装面を加熱して、分散媒である水、及

びアルカリ性化合物としてアンモニア又は有機アミンを使用した場合はこれらを、蒸発飛散させることが好ましい。これにより、被膜中に水分が残った場合の膜強度や透明性の低下、さらにアンモニア又は有機アミンが被膜に残留した場合の臭気及び耐候性の低下を防止することができる。

【0085】

又、本発明の組成物には、必要に応じて硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレー及び炭酸カルシウム等の充填剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、酸化チタン及びカーボンブラック等の着色用顔料、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオール-1, 3-モノイソブチレート（製品名：テキサノール、CS-12）等の成膜助剤、密着性付与剤及びレベリング剤、消泡剤等の各種添加剤、並びにハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン及びN-ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウム塩等の重合禁止剤を配合することもできる。これらを配合する場合の配合割合としては、共重合体100重量部に対して、100重量部以下であることが好ましい。重合禁止剤を配合する場合の配合割合としては、組成物中に10wtppm～2重量%であることが好ましい。

【0086】

4. 用途

本発明の組成物は、太陽光、又は電子線若しくは紫外線等の活性エネルギー線の照射により架橋可能なものであり、そのまま使用することも、種々の成分を配合して使用することもできる。

【0087】

本発明の組成物の用途としては、塗料、コーティング材及び印刷インキ等の被覆材、不織布用の接合剤、接着剤、充填剤並びにレジスト等が挙げられ、被覆材として好ましく使用でき、より好ましくは塗料である。

【0088】

本発明の組成物を活性エネルギー線の照射により架橋させる場合は、紫外線、X線及び電子線等が挙げられ、安価な装置を使用できることから、紫外線を使用

することが好ましい。紫外線により硬化させる場合の光源としては、様々なものを使用することができ、例えば高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ及びカーボンアーク灯等が挙げられる。

本発明の組成物を屋外塗料として使用する場合は、太陽光により硬化架橋し、得られる硬化膜物性が優れたものとなる。

【0089】

本発明の組成物を被覆材として使用する場合（以下被覆材組成物という）は、必要に応じて、アクリル樹脂、ケトン樹脂及び石油樹脂等の合成樹脂、無機又は有機の体質顔料、艶消し剤、サンディング助剤等の充填剤類、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、顔料分散剤、光沢付与剤、スリッパ剤、並びにチクソトロピック剤等の各種添加剤を配合しても良い。

【0090】

被覆材組成物が適用できる基材としては、自然の木材及び合成木材等の木材、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート及びポリ塩化ビニル等の成形樹脂加工品（プラスチック）、金属、ガラス、コンクリート、石材並びに紙等が挙げられる。本発明の水性組成物は、木材との密着性に優れるため、特に木材用塗料として好適に使用することができる。

【0091】

被覆材組成物の使用方法としては、基材に対して組成物を塗装し、乾燥により水分を蒸発させた後、活性エネルギー線を照射する方法等が挙げられる。塗装する方法としては、ロールコーター、フローコーター、スプレー、ディッピング及び刷毛塗り等の従来公知の方法を使用すればよい。活性エネルギー線の照射方法も常法に従えば良い。

【0092】

【実施例】

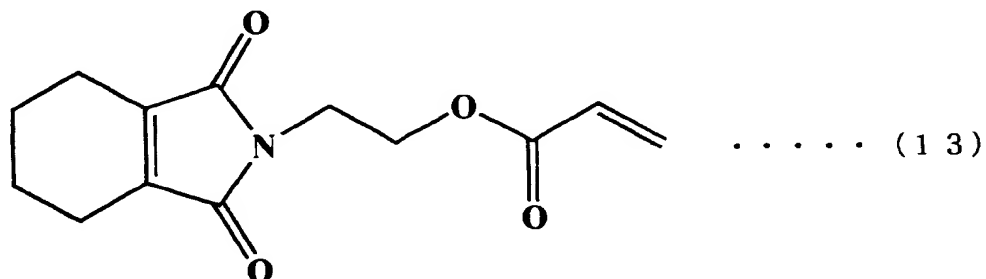
以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。尚、以下において、％は重量％を、部は重量部を意味する。使用した略号を以下に示す。

・THPI-A；3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドエチルアクリレート

※下記式(13)の化合物

【0093】

【化13】



【0094】

- ・EA；エチルアクリレート
- ・MMA；メチルメタクリレート
- ・CHA；シクロヘキシルアクリレート
- ・MAA；メタクリル酸
- ・OTG；チオグリコール酸オクチル
- ・TEA；トリエチルアミン
- ・GMA；グリシジルメタクリレート

【0095】

○実施例1

攪拌機、温度計及び冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水145部を仕込み、ウォーターバスにセットして窒素を吹き込みながら内温を80℃とした。次いで重合開始剤の過硫酸アンモニウム1部を、イオン交換水3部に溶解させて添加した。添加後5分後、表1に示す組成の単量体及び連鎖移動剤からなる混合液100部を、80℃で2時間かけて滴下し、滴下終了後も80℃で1時間維持した。その後、t-ブチルヒドロペルオキシド0.1部をイオン交換水2部で希釈して投入し、さらにその5分後にヒドロサルファイトナトリウム0.3部をイオン交換水4部に溶解して投入し、1時間内温を80℃に維持した。

その後、イオン交換水30部、TEA 8.8部及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.05部を反応液に投入して1時間攪拌し、酸性重合体の中和を行った。尚、TEAは、この後行われる付加反応の触媒としても作用する。

反応器内に凝集物が生成していないこと及び内温が80℃で安定したことを確認した後、さらに、GMA 12.4部を投入し、内温80℃で2時間付加反応を行い酸性重合体A-1が水に溶解又は分散した液（以下水性液体という）を得た。

この水性液体の性状は、固形分38.1%（155℃で30分加熱処理したときの不揮発性分の割合、以下同じ）、pH7.5、粘度340 mPa・s（BM型粘度計、60 rpm、25℃で測定。以下同じ）であった。

酸性重合体A-1の水性液体について、ガスクロマトグラフィー（以下GCという）による分析を行ったところ、未反応GMA及びGMAの水付加生成物のピークは確認されなかった。又、水性液体を希塩酸処理し、常法に従い酸性重合体A-1を単離し、単離した酸性重合体A-1について¹H-NMRを測定したところ、5.6及び6.2 ppmに不飽和二重結合炭素に結合したプロトンのピークが確認された。その積分強度は、ほぼGMA付加率100%に相当するものであった。GC及び¹H-NMRよりGMAの付加率はほぼ100%であることが証明される。又酸性重合体A-1のM_wは15,500、M_nは5,800であった。

【0096】

○実施例2～同4（酸性重合体A-2～A-4の製造）

単量体、連鎖移動剤、TEA及びGMAを表1の通り変更する以外は、実施例1と同様の操作を行い、酸性重合体の水性液体を得た。尚、実施例4においては、GMAに代えA-200〔エポキシメタクリレート、式(9)においてRがメチル基である化合物、ダイセル化学（株）製〕を使用した。

A-2：固形分37.5%、pH7.5、粘度162 mPa・s

A-3：固形分37.6%、pH7.2、粘度38 mPa・s

A-4：固形分37.9%、pH7.0、粘度83 mPa・s

又、実施例1と同様の方法により測定したGMAの付加反応率は、酸性重合体A-2及びA-3共にほぼ100%であり、酸性重合体A-4の場合は、約70%であった

M_w、M_nの測定結果を表1に示す。

【0097】

○比較例1（酸性重合体C-1の製造）

単量体、連鎖移動剤及びTEAを、表1に示す組成に変更し、GMAの付加反応を行わないこと以外は実施例1と同様の方法で重合を行い、酸性重合体C-3の水性液体を得た。この水性液体の固形分は35.9%、pHは6.9、粘度は67mP・sであった。Mw、Mnの測定結果を表1に示す。

【0098】

○比較例2（酸性重合体C-2の製造）

単量体、連鎖移動剤、TEA及びGMAを表1の通り変更する以外は、実施例1と同様の方法で重合を行い、酸性重合体C-2の水性液体を得た。この水性液体の固形分は37.8%、pHは7.2、粘度は98mP・sであった。実施例1と同様の方法で確認したGMAの付加反応率は、ほぼ100%であった。Mw、Mnの測定結果は表1に示す。

【0099】

【表1】

	酸性重合体塩	単量体及び連鎖移動剤組成部数						中和部数	付加部数		Mn *10 ⁻³	Mw *10 ³
		THPI-A	EA	MMA	CHA	MAA	OTG		GMA	A-200		
実施例1	A-1	30	25	25		15	5	9.8	12.4		5.8	15.5
同2	A-2	30		50		15	5	10.6	8.26		4.9	12.4
同3	A-3	30		22	23	20	5	10.6	8.26		5.5	16.1
同4	A-4	30	25	25		15	5	10.6		10.6	5.4	16.2
比較例1	C-1	30	25	25	15	15	5	10.6	-		4.9	13.8
同2	C-2			54	22	20	4	10.6	8.26		6.5	15.7

【0100】

○実施例5

実施例1で得られた酸性重合体A-1の水性液体に、攪拌下でアロニックスM-350〔トリメチロールプロパンエチレンオキサイド3モル変成トリアクリレート、東亜合成（株）製、以下M-350という〕及びアロニックスM-400〔ジペンタエリスリトールのペンタアクリレート（約20重量%）とヘキサアク

リレート（約80重量%）の混合物、東亜合成（株）製、以下M-400という
]を表2の配合割合となるように添加し、M-350とM-400が酸性重合体
 A-1のトリエチルアミン塩によって安定に乳化分散された水系エマルションを
 得た。

本エマルションに酸性重合体A-1の固形分量、M-350及びM-400の
 合計量に対して、消泡剤BYK-024〔ビッケミー（株）製〕を0.2%、
 レベリング剤BYK-346〔ビッケミー（株）製〕を0.5%添加して、木
 材用水系塗料組成物とした。

【0101】

得られた組成物をバーコーターを用いて、乾燥塗膜の厚みが20~25 μ mと
 なるように、市販の不飽和ポリエステルコート合板に塗布した。塗布後、直ちに
 60℃で5分乾燥し、さらに以下の条件で紫外線を照射した。

- ・ランプ：80W/cm集光型高圧水銀ランプ
- ・ランプ高さ：10cm
- ・コンベアースピード：10m/min
- ・ランプ通過回数：2回

得られた、硬化膜について、下記(1)~(10)について評価した。評価結果を表
 2に示す。

【0102】

(1)光沢

光沢計〔日本電色工業（株）製〕を用いて60度グロスを測定した。

【0103】

(2)密着性

得られた硬化膜に、カッターナイフにより2mmの幅で碁盤目カットを入れて
 正方形の区画を100個作り、その表面に市販セロハンテープ（ニチバン株式会
 社製）を圧着させてから剥離して、残存した碁盤目の数で示した。

【0104】

(3)鉛筆硬度

得られた硬化膜について、JISの「手かき法K5400」に従い評価した。

【0105】

(4)アセトンラビングテスト

アセトンを染み込ませた綿棒を使用して、荷重500g、毎秒1往復の条件で得られた硬化膜の表面をこすり、硬化膜表面に白化又は剥がれ等の異常が生じるまでの回数により、下記の3段階で評価した。

○：50往復後、硬化膜に異常なし

△：20往復以上50往復未満で硬化膜に異常発生

×：20往復未満で硬化膜に異常発生

【0106】

(6)耐水性

硬化膜に蒸留水を乗せて、6時間放置した後に拭き取り、硬化膜を目視により観察し、以下の3段階で評価した。

○：硬化膜に異常無し

△：わずかに痕跡が見られる

×：硬化膜に、白化、割れ、浮き等の明らかな異常が見られる。

【0107】

(7)耐酸性

試験液として5%酢酸水溶液を用いる以外は、(6)と同様の方法により評価した。

【0108】

(8)耐アルカリ性

試験液として1%炭酸ナトリウム水溶液を用いる以外は、(6)と同様の方法により評価した。

【0109】

(9)耐アルコール性

試験液として50%エタノール水溶液を用いる以外は、(6)と同様の方法により評価した。

【0110】

(10)耐溶剤性

試験液として酢酸エチル/キシレン=1/1混合液を用いる以外は、(6)と同様の方法により評価した。

【0111】

(11)臭気

紫外線硬化後の硬化膜の臭いを嗅ぎ、以下の3段階で評価した。

○：臭わない、△：わずかに臭う、×：明らかに臭う

【0112】

○実施例5～12、及び比較例3～5

表2及び表3に示す組成とする以外は、実施例5と同様の方法により木材塗料用組成物を製造した。但し、実施例6及び同12、比較例4及び同5では、光開始剤としてIrg-500〔1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン及びベンゾフェノンの1:1混合物、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、イルガキュア500〕を使用した。

得られた組成物を実施例5と同様の方法で評価した。それらの結果を表2及び表3に示す。

【0113】

【表2】

実施例		5	6	7	8	9	10	11	12
組成部数	酸性重合体塩	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-2	A-2	A-2
		65	65	65	65	65	50	50	40
	M-400	20	20	20	20	20	40	40	48
	M-350	15	15	15	15	15			
	M-240						10		12
	DVE-3							10	
評価結果	Irg-500		0.3						0.3
	光沢	82	84	83	85	80	89	90	88
	密着性	100	100	100	100	100	100	100	95
	鉛筆硬度	H	H	H	H	H	2H	2H	3H
	アセトン耐性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐酸性	△	△	△	○	△	○	○	○
	耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐アルコール性	△	△	△	△	△	○	○	○
	耐有機溶剤性	△	○	○	○	△	○	○	○
	臭気	○	△	○	○	○	○	○	△

* 酸性重合体塩の部数は、使用した水性液体の固形分を記載。

【0114】

【表3】

比較例		3	4	5
組成部数	酸性重合体塩	C-1 65	C-1 65	C-2 50
	M-400	20	20	40
	M-350	15	15	
	M-240			10
	DVE-3			
	Irg-500		0.3	3.0
評価結果	光沢	85	85	82
	密着性	100	100	40
	鉛筆硬度	H	H	2H
	アセトン耐性	△	○	○
	耐水性	○	○	○
	耐酸性	△	△	△
	耐アルカリ性	×	×	○
	耐アルコール性	×	×	△
	耐有機溶剤性	△	○	○
	臭気	○	△	×

* 酸性重合体塩の部数は、使用した水性液体の固形分を記載。

* M-240：東亜合成（株）製アロニックスM-240、トリエチレングリコールジアクリレート

* DVE-3：ISP社製ラビキュアDVE-3、トリエチレングリコールジビニルエーテル

【0115】

【発明の効果】

本発明の組成物は、活性エネルギー線の照射による架橋性に優れ、その硬化膜が着色や臭気の問題がなく、密着性、硬度及び耐水性に優れ、特に耐薬品性に優れるものであり、塗料として、特に木材用塗料として有用なものである。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 活性エネルギー線の照射により容易に硬化し、特に紫外線の照射においても速やかに硬化し、さらに得られる硬化物が着色や臭気の問題が無く、平滑性及び密着性に優れるうえ、硬化膜の耐薬品性に優れる水性組成物の提供。

【解決手段】 マレイミド基及びエチレン性不飽和基を有する重合体を必須成分とする水性架橋型樹脂組成物。

【選択図】 なし

特2000-202897

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-202897
受付番号	50000840467
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成12年 7月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 7月 4日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003034]

1. 変更年月日 1994年 7月14日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区西新橋1丁目14番1号
氏 名 東亜合成株式会社